低炭素合金添加鋼の溶接熱影響部における高温脆化挙動とその機構

吉田 卓^{1,*} 奥村 晃央² 北 裕史³ 潮田 浩作^{4,5} 阿部 義男⁵

¹新日本製鐵株式会社技術開発本部室蘭技術研究部

²新日本製鐵株式会社八幡製鉄所条鋼工場

³新日本製鐵株式会社建材事業部堺製鉄所形鋼部

⁴新日本製鐵株式会社技術開発本部

⁵金沢大学自然科学研究科システム創成科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 3 (2012), pp. 182-188

© 2012 The Japan Institute of Metals

Behavior of High Temperature Embrittlement and Its Mechanism in Heat Affected Zone of Low-Carbon Alloy Steels

Suguru Yoshida^{1,*}, Teruhisa Okumura², Hiroshi Kita³, Kohsaku Ushioda^{4,5} and Yoshio R. Abe⁵

¹Muroran R&D Laboratory, Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation, Muroran 050-8550

²Yawata Works, Nippon Steel Corporation, Yawata 804-8501

³Sakai Works, Nippon Steel Corporation, Sakai 590-8540

⁴Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation, Futtsu 293-8511

⁵Division of Innovative Technology and Science, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

For the purpose of understanding the mechanism of high temperature embrittlement, especially in the heat affected zone of B bearing low-carbon alloy steel, the role of B addition is studied in terms of grain boundary segregation and nitride precipitation of B. BN precipitates at prior austenite grain boundary are supposed to be a dominant cause to the embrittlement of the steels when tensile stress is applied at 600°C followed by heat cycle of welding, where the environment of fire is simulated. Nitride formation is changed from intragranular TiN after hot rolling followed by reheating to 600°C for tensile test to intergranular BN at prior austenite grain boundary after reheating to 600°C following heat cycle of welding. Consequently, the grain boundary fracture takes place for the specimens subjected to the heat cycle of welding when tensile stress is applied after reheating to 600°C, because the intergranular BN leads to the formation of cavity along prior austenite grain boundary. This mechanism is experimentally verified by the fact that high temperature embrittlement is able to be prevented by either the addition of Zr or the more addition of Ti which may fix nitrogen as more stable nitride and inhibit the dissolution of nitride during welding heat cycle.

(Received October 12, 2011; Accepted November 28, 2011; Published March 1, 2012)

Keywords: high temperature embrittlement, heat affected zone, grain boundary fracture, nitride precipitation, grain boundary segregation, low-carbon alloy steel

1. 緒 言

建築構造物の火災時の倒壊を防止する工法の一つに高温強度に優れた鋼材の使用が挙げられる。この鋼材には高温強度が確保されていることに加えて、溶接部を含む鋼構造物の高温時の変形挙動が安定的であること、すなわち脆化を防止することが重要な特性のひとつとして要求される。鋼材の高温割れに関しては Suzuki ら¹⁾による研究に代表されるように 600~1000°C 域において結晶粒界への合金元素の偏析による脆化や析出物の生成による脆化など、割れが発生する原因と温度について、議論されている。

一方、溶接部の高温脆化に関する類似の現象として、耐熱鋼において溶接後熱処理 (Post Welding Heat Treatment と呼ぶが本論文では PWHT と略称) で SR 脆化 (Stress Relief Embrittlement) が発現する現象が知られている。但し、溶接部は使用環境により高温で外部から応力が付加される場合があるが、耐熱鋼における PWHT 中には外部からの応力は付加されない差異がある。SR 脆化については、例えば Meitzner ら²⁾、内木ら³⁾、伊藤ら⁴⁾による研究があるが、いずれの研究者も基本となる脆化メカニズムは析出によるマトリックスの硬化が主因であることが特徴である。すなわち、粒内析出により粒内強度が上昇し粒界強度が相対的に低下した結果、粒界に変形が集中することにより粒界すべりが発生し粒界割れによる脆化が発生すると考察している。析出物は主として炭化物であり、その炭化物を構成する合金元素とし

*金沢大学大学院生 (Graduate Student, Kanazawa University)

ては V, Cr, Mo, Nb, Ti などの耐熱鋼の高温強度に寄与する元素の影響が考えられている。

これらの知見は PWHT 中の脆化原因を特定する上で重要な知見ではある。しかし、合金元素は粒界偏析脆化の原因になることが予想されるが、これについては考慮がされていない。また合金炭化物などの析出状態(粒界/粒内析出, 経時変化)と脆化とを定量的に理解するには未解明な点が多い。特に本研究が対象とするケースにおいては、溶接部も考慮すると鋼材の製造段階における単純冷却から構造体組み立て時の溶接熱サイクル, 更には応力付加中の昇温に至るまで熱履歴が多岐にわたるため, それらを考慮したうえで粒内/粒界析出, 粒界偏析, ミクロ組織などの影響を経時変化も含めて予測・評価し, 高温脆化現象の支配要因を解明していく必要がある。

また, 本研究が対象とする溶接部は上述したように構造体として応力が付加された状態で使用されており, 課題は例えば 600°C での高温において, 徐々に付加応力が上昇した場合の脆化挙動となる。この点で, SR 脆化と大きく異なる。また, 上記のような条件下での高温脆化挙動について過去の研究例を調査したが, 見出すことができなかった。類似の現象として, 鋼の連続鍛造時の応力付与によるスラブ割れがあり, これに関しては多くの研究があるが, 代表的なものは既に述べた Suzuki ら¹⁾による研究である。しかし, 温度履歴や応力などの条件が大きく異なる。従って, 本研究は上記のような課題の解明に初めて取り組んだ例と考えられる。

本研究では B 添加低炭素合金添加鋼の溶接熱影響部における再加熱高温下での応力付加中の脆化現象に着目し, 高温強度を確保させるために添加する合金元素が粒界偏析や, 粒内および粒界析出の現象を介して高温脆化に関与する機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

Table 1 に示す化学成分範囲の鋼を真空溶解して約 50 kg の铸片を作製したのち, 1100°C で均熱処理後に, 熱間熱延により板厚 100 mm の素形材を製造した。その後, 1300°C で 60 min の再加熱・保定の後, 板厚 15~25 mm まで熱間圧延を実施した。なお熱間圧延は 1 パスあたりの圧下率を 10~30% とし, 仕上げ圧延圧下率は 15% で, 仕上げ温度は 840°C である。圧延後は放冷して室温まで冷却した。供試材は Fig. 1 に示すようにベイナイト相が主体を占めるミクロ組織である。ここで, 高温強度の発現機構については, 別報で議論する予定であるが, ベイナイト組織を Nb により高温でも維持することを通して得よう設計した。

この圧延鋼材の圧延方向から平行部径 6 mm, 平行部長さ 10 mm, 平行部端 10R に加工した試験片を採取し, サーマ

レスタ試験機を用いて, Fig. 2 に示すような高周波加熱, 送風冷却による溶接熱サイクル相当の 1400°C 急速加熱, 急速冷却熱履歴を試験片に与えた。そののち, 試験片を加熱速度 1°C s^{-1} で 600°C まで再加熱して 600°C にて 600 s 保持し, その後 600°C にて一定の応力上昇速度 (0.5 MPa s^{-1}) で引張試験を実施した。最終的に破断するまで引張試験を行い, 試験を終了した。試験片の破断絞りおよび破断応力を測定するとともに, 一部の試験片では SEM による破面観察および光学顕微鏡による破断面近傍の断面ミクロ組織観察を行い, き裂伝播の経路や脆化状況を調査した。

上述した試験条件において, 急速加熱, 急速冷却熱履歴は溶接熱履歴を模擬しており, その後の 600°C 再加熱下での応力付加は溶接熱影響部の火災時の引張変形挙動を想定している。また, この温度履歴の過程においては, 初期の高温溶接熱サイクルで圧延まま材に存在する炭化物, 窒化物の大半が一旦溶体化しその後の急冷で固溶状態が凍結され, 後続の 600°C 再加熱で再び時効析出することを想定している。

実験で採用した温度パターンは, 特に高温加熱・急速冷却サイクルを施した後に, 再加熱した 600°C での脆化現象に条件を限定した。この理由は高温熱サイクルにより鋼中の合金炭化物を一旦溶体化し, その後の 600°C での保定で時効析出させることにより高温脆化に及ぼす析出物の影響をより鮮明にするためである。また, 本条件は鋼材に対する要求性

Fig. 1 Optical micrograph showing microstructure of hot-rolled steel (0.01C–0.08Si–1.42Mn–0.0025Nb–0.01Ti–0.0007B–0.0020N mass% alloy steel).

Fig. 2 Schematic view of (a) specimen and heating method, and (b) heating and applied stress conditions for evaluating high temperature embrittlement.

Table 1 Chemical composition of steel used.

(mass%)								
C	Si	Mn	Ti	P	S	Nb	N	B
0.016	0.10	1.54	0.012	0.010	0.004	0.021	0.0020	0.0018

能を評価する典型的な条件(600°Cで1時間保定後の高温強度)である。なお、圧延鋼材を溶接熱サイクル相当の熱処理することなく(以下、圧延まま鋼材と略記)600°C保定した後にその温度で引張変形を加えた場合を比較条件とし、破壊形態や偏析・析出挙動の相違が高温脆化に及ぼす影響について検討を行った。

3. 実験結果

3.1 高温脆化に及ぼす熱サイクルの影響

600°C引張試験での破断絞りに与える熱処理条件の影響を明確にするために、圧延まま鋼材およびそれに溶接熱サイクル相当の熱処理を施し一旦室温まで冷却し600°Cまで再加熱した鋼材の2種類の試料を用いて、600°Cで引張試験した。Fig. 3に示すように、圧延まま鋼材の場合には、3本の試験片の破断絞りの平均値は93%と高い値を示した。一方、600°C引張試験を行う前に一旦溶接熱サイクル相当の熱処理

Fig. 3 Comparison in reduction of area of tensile tested specimen at 600°C between as-rolled condition and heat cycle condition.

を加えた鋼材では、破断絞りは25%まで大幅に低下した。なお、1400°C急速加熱後の冷却において800~500°C間の経過時間を10~90sの範囲で変化させた試料、および600°Cでの600sの保持時間を300~900sの範囲で変化させた7試験水準について各々N数3で引張試験を実施しても、破断絞りは10~40%であり、同様に数値の低いレベルであった。

3.2 脆化サンプルの破壊形態

600°C引張試験での圧延まま鋼材の破断形態は破面のSEM観察の結果、粒内割れ(延性破壊)が支配的であったのに対し、1400°C熱サイクル鋼材の破面はFig. 4に示すように粒界割れが支配的である。また、Fig. 5に破面近傍の光学顕微鏡による断面マイクロ組織を示すように、き裂が結晶粒径が200~500μmの旧オーステナイト粒界に沿って進展していることが明らかである。これらの観察結果から、600°Cで

Fig. 5 Optical micrograph showing microstructure of fractured specimen at 600°C after welding heat cycle.

Fig. 4 SEM micrographs showing fracture surface of a tensile tested specimen at 600°C after welding heat cycle. (a) Outlook of fracture surface. (b) Magnified image of fracture surface. (c) Further magnified image of (b).

の脆化は旧オーステナイト粒界に沿った粒界割れが原因であり、1400℃熱サイクルにより旧オーステナイト粒界に沿った脆化が顕著となる現象が初めて明確となった。圧延まま鋼材に対して析出物を溶体化する溶接熱サイクル相当の熱処理を加えると破壊形態が粒内割れから粒界割れへ移行した。これは、1400℃までの溶接相当の熱サイクルプロセスにより、鋼材中の合金元素が一旦溶体化し、それに続く600℃への再加熱およびその温度での応力付加試験条件下で、合金元素の結晶粒界への偏析状態や結晶粒界での析出状態が大きく変化したためと推察される。そこで、SEMやEDXにて旧オーステナイト粒界上の析出物や粒界偏析の有無について詳細な調査を試みたが、高温での破断に伴う酸化の影響、SEM観察およびEDX分析における空間分解能の限界等により、明瞭な結果は得られなかった。従って、本論文では、想定される金属学的現象を基に、高温脆化機構について次章にて考察することにする。

4. 考 察

4.1 合金元素の粒界偏析の影響

中島⁵⁾によれば高温での粒界脆化機構は、

- ① 粒界すべりによるくさび型き裂の発生・拡大
- ② 粒界析出した領域での粒界キャビティの発生・成長・合体

の2種類に分類される。前者は粒界強度を低下させる合金元素が旧オーステナイト粒界へ偏析して粒界強度を低下させ粒界すべりを助長することにより脆化する機構である。一方、後者は粒界偏析した合金元素が炭化物あるいは窒化物等の析出物を粒界に生成し、外部応力によって粒界上にキャビティを生成・成長・合体して粒界剥離により脆化する機構である。すなわち、いずれの場合においても、粒界偏析が脆化に対し関与していることが示唆される。

合金元素のオーステナイト粒界偏析が脆化の支配要因と想定した場合、その偏析量を評価することが重要である。本実験での主たる偏析元素はBであり、その旧オーステナイト粒界への偏析量を見積もる必要がある。重里ら⁶⁾により11 ppmのBを添加しNをTiで固定した低炭素鋼材を950℃再加熱し30℃s⁻¹で冷却後650℃から急冷した場合に旧オーステナイト粒界へ偏析するB濃度は最大で9 at%である測定結果が得られている。この値からBの偏析は平均濃度の10³のオーダーの偏析が想定される。この値はHondros⁷⁾の報告とおおむね一致する。多元系の化学成分においてもこの関係が成り立つとすると、実用鋼におけるオーステナイト域でのBの粒界偏析エネルギーは偏析を定義する式(1)から求められ、約60 kJ mol⁻¹と予測される。過去の文献ではBの粒界偏析エネルギーはSIMS、オートラジオグラフィ、オージェ電子分光法により測定され、その値は57~97 kJ mol⁻¹であり⁸⁻¹⁰⁾、これらの値と比較してもほぼ同等である。

$$k_X^{gb} = \exp \left(\frac{\Delta E_X^{gb}}{RT} \right) \quad (1)$$

k_X^{gb} : 粒界偏析係数, ΔE_X^{gb} : 粒界偏析エネルギー,

R : ガス定数, T : 温度

この場合の粒界偏析量の温度依存性および結晶粒径依存性を粒界/粒内の濃度バランス式(2)およびMcLeanの粒界偏析式(3)から求めることができ¹¹⁾、その結果をFig. 6に示す。

$$x_0 = x^\alpha (1 - f^{gb}) + X^{gb} f^{gb} \quad (2)$$

$$X^{gb} = k_X^{gb} x^\alpha / (1 + k_X^{gb} x^\alpha) \quad (3)$$

x_0 : 系全体の合金濃度(原子分率), x^α : 粒内の合金濃度, f^{gb} : 粒界の体積分率, X^{gb} : 粒界での偏析濃度(原子分率)

本研究における溶接熱サイクル相当の熱処理において、オーステナイトからベイナイト変態が開始すると想定されるまでのオーステナイトの550~800℃の温度域において、Fig. 6に示すようにBの偏析比率は0.1~0.3と著しく高く、Bは旧オーステナイト粒界に偏析する可能性が高い。また、Fig. 6に示すようにオーステナイト結晶粒径500 μm、平均B濃度を0.1 at%(約0.002 mass%)を想定した条件では、1000℃以上の温度域において平均濃度の約5倍以上、600~800℃の温度域において平均濃度の約10倍以上の偏析濃度と算定される。また、Haraらによる実験結果¹²⁾から、本研究における供試鋼のようにC濃度が0.016%と極めて低くNbが添加されている場合には、オーステナイト域でFe₂₃(CB)₆が形成される可能性は低いと考えられる。従って、供試鋼のオーステナイト結晶粒界においては、Bの粒界偏析が顕著であったことは明確である。しかし、Bの粒界偏析は一般的には粒界強度を向上させ、粒界脆化をむしろ抑制することが良く知られている¹³⁾。これらの考察から、溶接熱サイクル前後においてBの何らかの状態変化が脆化に影響を及ぼしたことが示唆される。これについては、詳細を後述する。

また、B以外にもPやSはオーステナイト結晶粒界に著しく偏析し、粒界を脆化させることが知られている⁷⁾。これらの元素が粒界強度に及ぼす影響について考察する。先ずPの粒界偏析について議論する。供試鋼ではPの偏析による

Fig. 6 Estimated segregated B concentration at austenite grain boundary as a function of temperature.

脆化挙動を抑制するため、P 濃度は 0.010% に低減して評価を行っているが、脆化に対する P の影響は全くないとは言いきれない。ただし、圧延まま鋼材を用いて 600°C に再加熱し引張り試験を行った場合には破断伸びが平均 93% であり高温脆化は発現していないことを考慮すると、P が 600°C 保持でオーステナイト結晶粒界に偏析して粒界脆化の原因になった可能性は低いと考える。また S に関しては P と同様に供試鋼の S 濃度が 0.004% と比較的低い値に制限されていることに加えて、硫化物生成元素である Mn の濃度が 1.54% であることから、液相がオーステナイト相と共存する高温域において MnS を生成して、固相域での固溶 S は極めて低濃度であると考えられ、S のオーステナイト結晶粒界への偏析も軽微であると推定される。さらに加えて 1400°C 加熱の状態においても MnS は分解せず、圧延ままの MnS と同等であることから、固溶 S は圧延ままの状態とほぼ変わらないと推定されることから S が粒界脆化の原因である可能性は低いと考える。

4.2 粒界析出窒化物による粒界脆化機構の検討

本研究において予想される析出物、すなわち、Ti(C, N)、NbC および BN の熱平衡状態での生成量の温度依存性を計算した結果を Fig. 7 に示す。この図は縦軸に析出物のモル

Fig. 7 Calculated molar fraction of precipitates such as TiN, TiC and BN as a function of temperature.
(0.01C-0.15Si-1.55Mn-0.04Nb-0.01Ti-0.0010B-0.0030N mass% alloy steel)

比率、横軸に鋼材温度を配し、熱力学ソフトウェア Thermo-Calc ver.S(database: TCFE5)により合金炭化物および合金窒化物の熱力学安定性を平衡計算した結果である。高温域から冷却される過程を想定した場合、供試鋼 (0.01C-0.01Ti-0.0010B-0.0030N) のような成分においては、約 1400°C で TiN が析出開始し、温度低下に伴い徐々にその析出量が増加する。その後、約 1050°C で BN が生成を開始し、さらに温度が低下すると $\text{TiN} + \text{B} \rightarrow \text{BN} + \text{Ti}$ 反応 (下線は固溶状態を示す) が進行し、BN 析出量が増加すると同時に TiN 析出量が減少する。

オーステナイト域での B の粒界偏析は顕著であり、Ti は僅少であることを想定すると TiN 析出サイトは粒内が主であり、BN 析出サイトは粒界であることが予測される。したがって、 $\text{TiN} + \text{B} \rightarrow \text{BN} + \text{Ti}$ 反応を平衡状態まで進行させるには粒内から粒界へ N が拡散する時間が必要となる。平衡状態で BN が安定化すると想定した 800~1050°C での N の平均拡散距離は $1 \sim 7 \times t^{1/2} \mu\text{m}$ (オーステナイト中の N の拡散は $D_0 = 3.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $Q = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$ とし拡散距離 $(2tD_0 \exp(-Q/RT))^{1/2}$ から算定¹⁴⁾) であり、熱間圧延の同温度域でのオーステナイト粒径は $10^2 \mu\text{m}$ のオーダーであると仮定すると N の粒内から粒界への拡散移動は不十分であると推定される。さらに N の拡散のみならず、 $\text{TiN} + \text{B} \rightarrow \text{BN} + \text{Ti}$ 反応には TiN の分解反応に要する速度論的效果、すなわち、 $\text{TiN} \rightarrow \text{Ti} + \text{N}$ 反応に要する時間が必要となることが推定される。

以上から、実用鋼の熱間圧延プロセスでは N の拡散および TiN からの N の解離が追いつかないために平衡状態を再現することはできず、熱間圧延後の冷却に伴う BN 増加量および TiN 減少量はいずれも僅少と考えられる。

一方、1400°C までの加熱急冷の熱サイクルを施す場合、1400°C で TiN が分解・固溶し、急冷でその状態が凍結されるが、B はベイナイト変態が開始するまでの冷却中にオーステナイト粒界に偏析する。その後、600°C まで再加熱すると BN は熱力学的に安定であることから固溶 N は粒界に偏析している B と化学反応し粒界で BN を生成する。この析出機構により生成された粒界析出 BN が粒界キャビティの核となって働き、脆化を助長すると推察される。

以上の実験および計算結果から、脆化の機構を模式的に示すと Fig. 8 のようになる。すなわち、圧延ままでは粒内に

Fig. 8 Schematic representation of mechanism of high temperature embrittlement in heat affected zone of B-bearing low-carbon alloy steel.

TiN が析出した状態であり、この状態で 600°C に加熱した場合は $\text{TiN} + \text{B} \rightarrow \text{BN} + \text{Ti}$ 反応が熱力学的に安定であっても N の拡散距離は $5.4 \times 10^{-6} \mu\text{m}$ と僅少であり (フェライト中の N の拡散は $D_0 = 1.13 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $Q = 83.0 \times (1 - 14.03/T) \text{ kJ mol}^{-1}$ として拡散距離 $(2tD_0 \exp(-Q/RT))^{1/2}$ から計算¹⁴⁾), さらに, TiN $\rightarrow$ BN への遷移には TiN の解離反応を必要とし, その反応時間も必要となることから, $\text{TiN} + \text{B} \rightarrow \text{BN} + \text{Ti}$ 反応は十分に進行しない. 一方, 旧オーステナイト粒界には B が偏析するが, 化合物として析出せず, 固溶した状態を維持し, 粒界強度を低下させない. その結果, 引張変形を加えた場合, 高い絞りを伴って破断する. なお, 破断形態は粒内での延性破壊が支配的である.

一方, 1400°C 加熱・急冷する熱サイクル後を実施することにより, 鋼中の炭化物, 窒化物などの析出物は分解・溶体化し, その状態で凍結される. また, B は溶接熱サイクル後のベイナイト変態が開始するまでの冷却中にオーステナイト粒界に偏析する. その後, 600°C に保定すると BN が TiN よりも熱力学的に安定であることから $\text{N} + \text{B} \rightarrow \text{BN}$ 反応が進行し, B の偏析サイトである旧オーステナイト粒界で BN が析出する. その結果, 引張変形させると, 粒界析出 BN が粒界でのキャビティの核となり, それが合体・成長して粒界割れに発展すると推察される.

4.3 粒界脆化機構の検証と脆化抑制方法の検討

1400°C 熱サイクル後の 600°C 保定により BN の粒界析出が粒界脆化の原因であることを検証することを目的に, 1400°C 熱サイクルにおいても窒化物が溶体化しない成分で脆化挙動を検討する方法を考えた. すなわち, Ti より強い窒化物形成元素である Zr の添加および Ti の添加量を増加させた場合の脆化挙動について追加してラボ実験評価を実施した. 供試鋼成分は Table 2 のとおりである. それぞれ Zr, Ti 添加量を変化させた鋼材を先述した実験方法と同一の処理を行い, 脆化挙動を評価した.

Zr 添加した場合の窒化物生成挙動を Thermo-Calc で平衡計算した結果を Fig. 9 に示す. Zr は窒化物形成傾向の強い

元素のひとつであり, 液相の段階で既に窒化物 ZrN を生成する結果となっている. Zr 窒化物を形成することにより固溶 N を防止するには例えば 0.002 mass% の N 濃度に対して, Zr は 0.013 mass% 以上の添加が必要となる. 供試鋼での N のばらつきを考慮し, Zr が 0.030 mass% 以上十分に添加さ

Table 2 Chemical composition of Zr or Ti bearing steels used. (mass%)

	C	Si	Mn	Nb	Zr	Ti	B	N
Z1	0.012	0.20	1.56	0.04	0.001	—	0.0012	0.0014
Z2	0.014	0.20	1.39	0.04	0.003	—	0.0011	0.0011
Z3	0.011	0.20	1.38	0.04	0.010	—	0.0013	0.0010
Z4	0.009	0.26	1.40	0.04	0.031	—	0.0019	0.0022
Z5	0.011	0.26	1.40	0.04	0.048	—	0.0018	0.0022
T1	0.005	0.14	1.53	0.04	—	0.005	0.0008	0.0014
T2	0.004	0.14	1.54	0.04	—	0.021	0.0008	0.0012
T3	0.006	0.14	1.54	0.04	—	0.045	0.0008	0.0017

Fig. 9 Calculated molar fraction of ZrN phase (0.01C-0.2Si-1.5Mn-0.04Nb-0.02Zr-0.0012B-0.0020N mass% alloy steel).

Fig. 10 Calculated molar fraction of both nitride and carbide phases. (a) 0.01C-0.15Si-1.55Mn-0.04Nb-0.021Ti-0.0010B-0.0030N mass% alloy steel. (b) 0.01C-0.15Si-1.55Mn-0.04Nb-0.045Ti-0.0010B-0.0030N mass% alloy steel.

Fig. 11 Relationship between reduction of area of tensile tested specimens at 600°C after welding heat cycle and content of either Zr or Ti addition.

れば、熱間圧延後に 1400°C 熱サイクルを施しても、ZrN は溶体化せず安定して存在することが考えられる。

また、Ti についても Zr 程に窒化物形成傾向は強いとはいえないが、Ti 添加量が増加することにより、600°C 周辺の温度域での BN の安定存在領域は減少傾向にある。Zr の場合と同様に、1400°C 域で窒化物 TiN を生成させ、固溶 N を防止するには例えば 0.0020 mass% の N 濃度に対して、化学量論的には Ti は 0.007 mass% 以上の添加が必要となるが、1400°C という高温で TiN を安定化するには 0.05% 以上の添加が必要となる。Fig. 10 に Ti 濃度が 0.021 mass% および 0.045 mass% の場合の窒化物の平衡状態での安定領域を Thermo-Calc で計算した結果を示す。この図から明らかに Ti を 0.045% 添加すると、600°C 周辺の温度域で BN はもはや安定的に存在できない計算結果となっている。これは 1400°C 熱サイクル後に 600°C 再加熱しても BN の析出は発生しないことを示している。

上記の成分で先に述べた方法と同様の再熱脆化試験を行った結果を Fig. 11 に示す。いずれも Zr, Ti 添加量が少ない場合は再熱脆化を発現し、添加量の増加に伴い再熱脆化が抑制されることが確認された。これにより、供試材の旧オーステナイト粒界での析出物および偏析は明瞭に観察されていないものの、再熱脆化機構として、旧オーステナイト粒界への BN の再析出が原因であるという可能性が極めて高いと考えられる。

5. 結 言

B 添加低炭素合金添加鋼の高温脆化挙動を溶接熱影響部に

着目し、溶接熱サイクル後に 600°C へ再加熱保持中に高温引張試験を行い評価し、その機構を解明した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 圧延まま鋼材を 600°C まで再加熱し高温引張した場合には、高い絞りが見られた。一方、溶接熱影響部を模擬した 1400°C 熱サイクル材を 600°C まで再加熱し高温引張すると、粒界脆化が発生し、絞り値が低下した。

(2) 圧延まま鋼材では、熱間圧延プロセスで形成されたオーステナイト粒内の TiN はその後 600°C に加熱保持しても安定であり、BN の粒界析出が抑制され、良好な絞りが得られたと考えた。

(3) 一方、1400°C 熱サイクル材では、圧延まま鋼材に存在する TiN が 1400°C 熱サイクルで溶体化し、その後 600°C に加熱保持すると添加 Ti 量が低い場合には熱力学的に更に安定な BN が旧オーステナイト粒界に析出する。これは、B が溶接熱サイクル後に旧オーステナイト粒界に偏析するためと考えた。粒界 BN は、600°C での引張変形に伴い粒界キャビティの生成を容易にして、粒界脆化の原因になったと推察した。

(4) 本研究で対象とする旧オーステナイト粒界に存在する BN 起因の高温脆化挙動は Ti より窒化物形成傾向の強い Zr 添加、あるいは Ti の増量添加で防止できたことから、上記(3)で述べた機構が検証された。

文 献

- 1) H. G. Suzuki, S. Nishimura, J. Imamura and Y. Nakamura: Trans. ISIJ **24**(1984) 169.
- 2) C. F. Meitzner and A. W. Pense: Weld. Res. Suppl. **48**(1969) 431.
- 3) T. Uchiki and H. Okabayashi: Journal of JWS **39**(1970) 1059.
- 4) Y. Ito and M. Nakanishi: Journal of JWS **41**(1972) 59.
- 5) K. Maruyama and E. Nakajima: *Kouonkyoudo no zairyoukagaku*, (Uchida Roukakuho Publishing, Tokyo, 2002) pp. 139-143.
- 6) G. Shigesato, Y. Ikematsu, S. Taniguchi, M. Sugiyama, T. Fujishiro and T. Hara: CAMP-ISIJ **23**(2010) 1202.
- 7) E. D. Hondros: J. Phys. **36**(1975) Coll. C4-117.
- 8) J. E. Morral and W. F. JANDESKA, Jr.: Metall. Trans. A **11**(1980) 1628.
- 9) L. Karlsson and H. Norden: Acta Metall. **36**(1988) 13.
- 10) M. Paju and H. J. Grabke: Steel Res. **60**(1989) 41.
- 11) T. Nishizawa: *Mikurososiki no netsurikigaku*, ed. by the Japan Inst. Metals, (Maruzen, Tokyo, 2005) pp. 119-127.
- 12) T. Hara, H. Asahi, R. Uemori and H. Tamehiro: ISIJ Int. **44**(2004) 1431.
- 13) H. Kimura: *Zairyoukyoudo no kangaekata*, (Agne, Tokyo, 1997) pp. 307-315.
- 14) S. Nagasaki: *Kinzoku databook*, ed. by the Japan Inst. Metals, (Maruzen, Tokyo, 1984) p. 25.